

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-184427

(P2002-184427A)

(43)公開日 平成14年6月23日 (2002.6.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	P 1	テクニカル(参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 08 G 77/56		C 08 G 77/56	4 J 0 0 2
C 08 J 5/18	CPH	C 08 J 5/18	4 J 0 3 5
C 08 L 83/14		C 08 L 83/14	5 H 0 2 6
101/00		101/00	
	審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 7 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-376772(P2000-376772)

(71)出願人 396020600

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22)出願日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(72)発明者 勝波 達哉

静岡県浜松市宮塚町1618-34

(72)発明者 メリー・アン・メータ

静岡県浜松市宮塚町1873-4 レイクコート204

(72)発明者 渡辺 政貴

山梨県甲府市和田町2421-8

(74)代理人 100087631

弁理士 渡辺 清暉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロトン導電性物質

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 この発明は燃料電池の高分子固体電解質等に用いることができるプロトン導電性物質に関する。従来のフッ化炭化水素系高分子電解質材料は、低温度導電率あるいは100°C以上の高温ではプロトン導電率が著しく低下すること、メタノール等の燃料の透過性すなわちクロスオーバーの抑制が困難であること、極めて高価であることなどの多くの欠点を有している。

【解決手段】 本発明者らは、プロトン導電性物質がホウ素含有部分を持つことにより、スルホン酸基含有部分のスルホン酸の解離性が促進され、その結果プロトン導電性が向上することを見出して、本発明を完成させた。また、本発明は、これらのプロトン導電性物質及び酸性条件で安定な高分子から成るプロトン導電性物質、このプロトン導電性物質から成る厚さが10~50μmの膜、及びこの膜を燃料電極及び酸化剤電極の間に挟持して構成される燃料電池である。

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(2)

特開2002-184427

2

る燃料電池は、燃料と酸素との酸化還元反応から生じるエネルギーを利用する電池であり、燃料電極及び酸化電極の間にプロトン導電性の電解質膜を挟んだ構造が知られている（特開2000-277123、特開2000-285933、特開平11-45733、特開平6-261780等）。これらは一般に、厚さが50～200μm程度の電解質膜の両側に白金等の電極を密着させたセルを複層重ねて燃料電池を構成し、その一方から酸素及び他方から水素を導き込み適度な温度で適度な背圧をかけることにより、これを電池として機能させるものである。しかし、ここに引用した公報等のように、この電解質膜として一般にスルホン酸基を有するパーカーフローカーボン電極体（例えば、Nafion（E.I.DuPont社の登録商標））が用いられているため、上記の問題を有している。

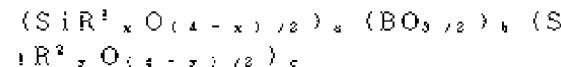
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決すべく、プロトン導電率の高い電解質材料及びその簡便な製造方法を提供することを目的とする。高いプロ

トン導電率を得るために、本発明ではスルホン酸の解離性を促進する構造としてポロシロキサン骨格に注目し、製造法が容易な加水分解縮合法によるポロシロキサン電極体の調製とそのスルホン化方法について研究した結果、高いプロトン導電率を有する有機・無機ハイブリッド型プロトン導電体を得た。

## 【0005】

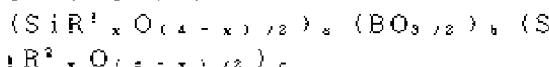
【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロトン導電性物質がホウ素含有部分（ $\text{BO}_3^{1/2}$ ）を持つことにより、スルホン酸基含有部分（ $\text{Si}(\text{X}-\text{SO}_3\text{H})_x\text{O}^{(4-x)/2}$ ）のスルホン酸の解離性が促進され、その結果プロトン導電性が向上することを見出しており、本発明を完成させたものである。即ち、本発明の目的は、次式



で表されるプロトン導電性物質（式中、 $\text{R}^1$ は $-\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$ を表し（式中、 $\text{X}$ は炭素数が2～18の二価の炭化水素基を表す。）、 $\text{R}^2$ は炭素数が1～18の一価の炭化水素基を表し、 $x$ は0より大きく2以下、 $y$ は0以上2以下、 $a$ 及び $b$ は $a+b$ に対してそれぞれ10%以上90%以下であり、 $c$ は $a+b+c$ に対して0%以上80%以下である。）を提供することである。このプロトン導電性物質はリン酸をドープすることにより性能の向上を図ることができる。また、本発明の別の目的は、これらのプロトン導電性物質及び酸性条件で安定な高分子から成るプロトン導電性物質を提供することである。本発明の更に別の目的は、このプロトン導電性物質から成る厚さが10～500μmの膜、及びこの膜を燃料電極及び酸化剤電極の間に挟持して構成される燃料電池を提供することである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 次式



で表されるプロトン導電性物質（式中、 $\text{R}^1$ は $-\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$ を表し（式中、 $\text{X}$ は炭素数が2～18の二価の炭化水素基を表す。）、 $\text{R}^2$ は炭素数が1～18の一価の炭化水素基を表し、 $x$ は0より大きく2以下、 $y$ は0以上2以下、 $a$ 及び $b$ は $a+b$ に対してそれぞれ10%以上90%以下であり、 $c$ は $a+b+c$ に対して0%以上80%以下である。）。

【請求項2】 リン酸をドープした請求項1に記載のプロトン導電性物質。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のプロトン導電性物質及び酸性条件で安定な高分子から成るプロトン導電性物質。

【請求項4】 請求項3に記載のプロトン導電性物質から成る厚さが10～500μmの膜。

【請求項5】 請求項4に記載の膜を燃料電極及び酸化剤電極の間に挟持して構成される燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はプロトン導電性物質に関し、より詳細には燃料電池の高分子固体電解質等に用いることができるプロトン導電性物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】代表的プロトン導電性高分子電解質膜であるフッ化炭化水素系高分子電解質材料は、低湿度等温あるいは100℃以上の高温ではプロトン導電率が著しく低下すること、メタノール等の燃料の透過性すなわちクロスオーバーの抑制が困難であること、極めて高価であることなどの多くの欠点を有している。一方、通常の炭化水素系ポリマーのスルホン化物（T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, Solid State Ionics, Vol. 106, 219(1998)）や、有機・無機ハイブリッド型プロトン導電性材料としてケイ素上にスルホニルベンジル基を有するシリカポリマー（I. Gautier, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, and C. Ponsinon, Electrochimica Acta, Vol. 37, 1615(1992)）及びシリカと有機ポリマーとがウレタン結合で重合された有機・無機ハイブリッドポリマー（I. Homma, S. Hirakawa, K. Yanada, and J. M. Bae, Solid State Ionics, Vol. 118, 29(1999)）が報告されているが、合成法が複雑であったり、プロトン導電率がやや低い問題がある。また、ケイ素上にメチル基を有するポロシロキサン構造を有する有機・無機ハイブリッド物質が報告されているが（G. D. Soraru, N. Dallabona, C. Gervais, and F. Bonnaud, Chem. Mater., Vol. 11, 910(1999)）、プロトン導電性ではない。

【0003】プロトン導電性高分子の応用例の一つであ

1

50

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(3)

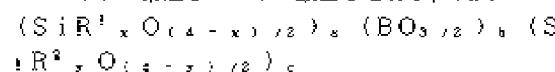
特開2002-184427

4

3

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のプロトン導電性物質（又は、有機・無機ハイブリッド型プロトン導電体）は、ポロシロキサン構造とスルホン酸基とを有し、次式



で表される。これらの必須成分である  $(S_i R^1_x O_{(4-x)/2})_n$  部分及び  $(BO_3/2)_m$  部分並びに任意成分である  $(S_i R^2_y O_{(4-y)/2})_n$  部分は当該式の順にブロックを構成する必要はない、ランダムに分散してポリマーを構成してよい。即ち、上式は単に構成成分とその置換比を示すに過ぎない。プロトン導電性をより向上させるためには、ホウ素含有部分  $(BO_3/2)_m$  とスルホン酸基含有部分  $(S_i R^1_x O_{(4-x)/2})_n$  とがより近接してポリマーを構成しているほうが好ましいと考えられる。

【0007】上式の  $R^1$  は  $-X-SO_3H$  を表し、Xは炭素数が2～18、好ましくは2～8の二価の炭化水素基を表し、二価の炭化水素基であれば特に他に制限はない。また  $R^2$  は炭素数が1～18、好ましくは1～8、より好ましくは2～6の一価の炭化水素基を表し、一価の炭化水素基であれば特に他に制限はない。即ち、X及び  $R^2$  は直鎖若しくは分枝であっても又は不飽和結合を有するものであってもよく、また芳香環又は脂環を有するものであってもよい。これらの炭素数が大きくなると、例えば、高分子と混合した場合の相溶性が増すことになり、フィルム等を作成する場合に有利になるが、一方プロトン導電性は下がることになるため、目的によって適宜選択すればよい。

【0008】xは0より大きく2以下、好ましくは0.01以上1.5以下、より好ましくは0.1以上1.1以下であり、yは0以上2以下、好ましくは0.01以上1.5以下、より好ましくは0.1以上1.1以下である。またa及びbはa+bに対してそれぞれ10%以上90%以下、好ましくは30%以上70%以下、より好ましくは40%以上60%以下である。またcはa+b+cに対して0%以上80%以下、好ましくは10%以上60%以下、20%以上50%以下である。これらの数値は、プロトン導電性物質中のスルホン酸基が0.1～20ミリ等量/g、特に1～5ミリ等量/gとなるよう適宜選択されることが好ましい。また、本発明のプロトン導電性物質はリン酸をドープすることによって、高温（約100～約180°C、特に約100～約150°C）でのプロトン導電性を向上させることができる。好ましいリン酸のドープ量はプロトン導電性物質に対して0.1～50ミリモル/g、特に1～10ミリモル/gである。

【0009】本発明のプロトン導電性物質の製法については特に制限はなく公知の方法で作成してよい。その製法の例を図1（反応機構1）及び図2（反応機構2）に

10

20

示す。これら図に示した化合物は単なる例に過ぎず、本発明はこれらに限定されない。反応機構1においては、チオール基を有するアルコキシシラン誘導体とホウ酸エスチルとを加水分解反応させることにより重合体を生成させ、チオール基を酸化することにより、スルホン酸基を有するポロシロキサンポリマーを生成させる。また、反応機構2においては、炭化水素基を有するアルコキシシラン誘導体とホウ酸エスチルとを加水分解反応させることにより重合体を生成させ、炭化水素基をスルホン化することにより、スルホン酸基を有するポロシロキサンポリマーを生成させる。即ち、本発明のプロトン導電性物質は、アルコキシシラン誘導体とホウ酸エスチルとの加水分解、縮合反応に続いてスルホン化することによって簡単に製造できるが、後述の実施例で示されるように適当な反応条件を採用することによってより高いプロトン導電率を得ることができる。即ち、反応機構1において酸化反応時の温度は90°C以下が好ましく、特に70±1°Cが好ましい。

【0010】本発明のプロトン導電体を適当な高分子に分散させたブレンド系は良好な膜を形成できる。この高分子としては酸性条件下で安定、即ち分解等の劣化を起こさなければ、他の特性は特に問わない。これら高分子は、熱可塑性高分子でもよいし熱硬化性高分子であってもよく、有機高分子及び無機高分子を含む。例えば、ポリスチレンやポリオレフィン等の付加重合系ポリマー等が適したものとして挙げられ、重総合系ポリマーの一部には酸性条件下で不安定なものがある。好ましい高分子としては例えば、ポリスチレンスルホン酸、繩かけポリスチレンスルホン酸、あるいは非プロトン導電性高分子であるポリエチレンオキシド、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂等が挙げられる。これら高分子は構造材として機能する。これら高分子は目的、例えばフィルムを作成するならばその製造に適した高分子と適宜選択すればよい。また、これらポリマーに当該プロトン導電体を公知の方法で複合してもよいし、モノマーに当該プロトン導電体を分散させた後に重合させてもよい。

【0011】また、プロトン導電性高分子である、スルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体（例えば、Naflon）を構造材として用いてもよい。このパーカーフルオロカーボン重合体に本発明のプロトン導電性物質を混合することにより、更にプロトン導電性を向上させることができなり、そのため高価なパーカーフルオロカーボン重合体の使用量を減らすことも可能になる。高分子中の本発明のプロトン導電性物質の含量は、用いる高分子の種類に依存するが、一般にその含量が高いほうがプロトン導電率が高いが、膜強度をよくしようとする場合にはポリマーの割合を増やした方がよい。その兼ね合いでは50～90%が好ましい。スルホン酸基を有する重合体を用いる場合には50%でもよく、スルホン酸

50

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(4)

特開2002-184427

5

基を有しないポリマーでは70～90%がよい。またメタノールクロスオーバー制御や寸法安定性等の要求に応じ、橋かけ構造を導入することも可能である。

**[0012]** 本発明のプロトン導電性物質は優れたプロトン導電性を有することから、燃料電池の電解質膜として用いることができる。この膜は上記のように本発明のプロトン導電性物質及び高分子から構成してもよく、その膜厚は通常1.0～5.00μm、好ましくは5.0～20.0μmである。この膜の両側に白金等の燃料電極及び酸化電極を密着させたセルを必要に応じて複層重ねて燃料電池を構成し、その一方から酸素及び他方から水素等の燃料を挿し込み適度な温度で適度な圧力をかけることにより、電池として機能させることができる。

**[0013]**

**[実施例]** 以下、実施例により本発明を例証するが、これらは本発明を制限することを意図したものではない。なお、プロトン導電率は、ACインピーダンス法により測定した。サンプルはポロシロキサンポリマーを100°Cで1時間加熱することで作成し、スペーサーによって面積1.0×1.0cm<sup>2</sup>、厚さ0.4mmの正方形状に制御した。電極には白金板を用いた。測定に用いた装置の概略図を図3に示す。これに10mVの交流を印加し、周波数を8MHz～0.0001Hzへと変化させ、得られたコール-コールプロットからパルク抵抗(R<sub>b</sub>)を等価回路を用いてカーブフィットすることにより求めた。イオン導電率σ(S/cm)は、次式で示すように、電極間距離d(cm)を膜の断面積S(cm<sup>2</sup>)と抵抗(S<sup>-1</sup>(=Ω))の積で割って算出した。

$$\sigma = d / R_b S$$

プロトン導電率は数値が大きいほど好ましく、通常のス

\*ルボン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体のプロトン導電率は0.1S/cm程度であり、燃料電池として用いる場合には0.1S/cm以上のプロトン導電率が好ましいとされている。

**[0014] 実施例1**

図1に示す反応機器1に従って、ポロシロキサン電解質を作成した。3-メルカブトリエトキシシラン4.96g(2.5ミリモル)、ホウ酸トリイソプロピル4.77g(2.5ミリモル)、n-ヘキシルトリメトキシシラン10.3g(4.9ミリモル)をメタノール100ml中に溶解させた。その溶液に0.04N HCl水溶液3.59g(1.99ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌させた後、60°Cで48時間攪拌し、さらに加热還流を5時間行った。溶媒を室温で減圧除去し、さらに90°Cで24時間減圧乾燥させると、透明な柔らかい固体ポリマーが得られた(収率10.4g)。調製したポリマー10.4gが入っているフラスコに、30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を5ml加え、70°C(酸化反応温度)で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒を減圧除去し、さらに室温で24時間減圧乾燥した。この生成物を「サンプル70」と呼ぶ。酸化反応温度を90°Cにして同様の操作を繰り返し、得た生成物を「サンプル90」と呼ぶ。得られたポリマーは粉末であった。さらに得られたポリマーの一部を酸化途中で生成した硫酸を取り除くためにジエチルエーテルでも回超音波洗浄及び通過を行い、ポロシロキサン電解質を得た。洗浄前後の試料の収率及び収率を表1に示す。なお、後述の図4及び5において、洗浄サンプルとは洗浄後のサンプルを示し、サンプルとは洗浄前のサンプルを示す。

**[0015]****[表1]**

サンプル名	サンプル90	サンプル70
反応温度(°C)	90	70
スルボン化に用いたサンプル量(g)	1.04	0.615
スルボン化したサンプルの収率(g, %)	1.11, 90.6	0.63, 92.6
洗浄を行ったサンプル量(g)	0.300	0.366
洗浄を行ったサンプルの収率(g, %)	0.252, 84.0	0.323, 88.3

**[0016]** なお、3-メルカブトリエトキシシラン、ホウ酸トリイソプロピルを出発原料として、ヘキシル基を含まないポロシロキサン電解質を得、高湿度下で、10<sup>-1</sup>～10<sup>-1</sup>オーダーのプロトン導電率を示したが、高分子とブレンドして膜を生成しようと膜形成性が低く、さらに崩壊性があった。サンプル90及びサンプル70について、洗浄前後のプロトン導電率σを比較し、25°Cでの相対湿度とプロトン導電率との関係を図4に示し、相対湿度9.5%でのプロトン導電率の温度依存性を図5に示す。これらの図から分かるように、90°Cで酸化すると、チオール基がスルボン酸への酸化で留まらず、一部硫酸にまで酸化されてしまうため、洗浄によって硫酸を除去すると、プロトン導電率の

かなりの低下が観測された。しかし、70°Cで酸化した試料については洗浄によってプロトン導電率はわずかしか低下しなかった。すなわち、酸化反応温度は70°Cが適当であることが明らかである。また、本発明のプロトン導電性物質のプロトン導電率はかなり高いことが示された。

**[0017] 実施例2**

3-メルカブトリエトキシシラン4.91g(2.5ミリモル)、ホウ酸トリイソプロピル4.73g(2.5ミリモル)、n-ヘキシルトリメトキシシラン10.4g(5.0ミリモル)を2-ブロバンノール50ml中に溶解させた。その溶液に0.04N HCl水溶液、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(5)

特開2002-184427

8

7

0.25 g (1.15ミリモル)及びリン酸(0.5モル/リットル)10.0mL(5.0ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌させた。溶媒を室温で減圧除去し、140°Cで2時間加熱処理を行った。加熱処理後、90°Cで24時間減圧乾燥した。得られたポリマーをすり鉢で粉末状に粉碎した後、フラスコに移し、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液5.0mLを加え、70°Cで1時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒を減圧除去し、さらに室温で24時間減圧乾燥し、リン酸をドープした白色粉末のポロシロキサン電解質を得た。空気中のプロトン導電率の温度依存性を図6に示す。100°C (1000/T=約2.68)以上でもプロトン導電率の低下は小さく、リン酸ドープによって高温での高いプロトン導電率を達成できた。

#### 【0018】実施例3

図2に示す反応機構2に従って、ケイ素上にスルホン化フェニル基を有するポロシロキサンポリマーを合成した。トリメトキシフェニルシラン6.29g (31.7ミリモル)、ホウ酸トリイソプロピル5.87g (31.2ミリモル)そして水(0.1N HCl)1.92g (9.6ミリモル)を3.0mLフラスコに入れた。溶媒としてアセトニトリル10.0mLを加え、室温で5時間攪拌した。次に、温度を60°Cに上げて6.5時間攪拌し、さらに85°Cで還流を3時間行った。溶媒を真空中で80°C、24時間の乾燥によって取り除き、ポロシロキサンポリマーを得た。合成したポロシロキサンポリマーを碎き、碎いたポリマー0.202gを1.0mL二口フラスコに移し、N<sub>2</sub>をフローしながらジクロロメタン3mLに溶かした。そして、ゆっくりとクロロ硫酸(C<sub>1</sub>SO<sub>3</sub>H)0.1mLを加えスルホン化した。混合物を0°Cで3時間攪拌し、溶媒を留去後、未反応の硫酸を洗い流すためにジエチルエーテルによって数回超音波洗浄器を用いて洗浄した。そして、室温、真空中で24時間乾燥し、スルホン化されたポロシロキサン電解質を得た。なお、詳細は示さないが、トリメトキシフェニルシランの代わりにトリメトキシベンジルシランを原料として同様の操作を繰り返すことにより、同様の性質を有するポロシロキサン電解質を得た。

#### 【0019】実施例4

トリメトキシフェニルシラン6.27g (31.6ミリモル)、ホウ酸トリイソプロピル5.91g (31.4ミリモル)、及びスチレン1.287g (12.36ミリモル)を3.00mLフラスコに入れ、溶媒にはアセトニトリル10.0mLを用いた。さらに、水(0.1N HCl)2.51g (13.9.4ミリモル)と再結晶したAIBN 0.64g (3.90ミリモル)を加え、室温で5時間攪拌した。そして、温度を60°Cに上げて1時間攪拌し、さらに3時間還流を行った。溶媒を真空中で80°C、24時間の乾燥によって取り除き、黄色の均一の固体ポリマーを得た。この固体ポリマーはポロシロキサンポリマーとポリスチレンとの相互侵入網目構造(I)

10

P(N)を構成していると考えられる。合成したポリマーを碎き、碎いたポリマー0.501gを1.0mL二口フラスコに移し、窒素ガスを流しながらジクロロメタン5mLに溶かした。そして、ゆっくりとクロロ硫酸(C<sub>1</sub>SO<sub>3</sub>H)0.3mLを加えスルホン化した。混合物を0°Cで3時間攪拌し、溶媒を留去後、未反応の硫酸を洗い流すためにジエチルエーテルによって数回超音波洗浄器を用いて洗浄した。室温、真空中で24時間乾燥し、ポロシロキサン電解質とポリスチレンとのハイブリッドポリマーを得た。なお、スチレンの比率を変えた試料、ジビニルベンゼン(DVB)を添加して橋かけしたポリスチレンスルホン酸とポロシトキサンとのハイブリッド系、テトラエトキシシラン(TEOS)を添加することによってポロシロキサンを橋かけさせた系も調製した。

20

【0020】実施例3及び4で得られたポロシロキサン電解質のプロトン導電率を図7に示す。図7において、「A」は化1の構造式でa:b:c:m=1:1:0:4のポリスチレンスルホン酸とポロシロキサンとのハイブリッド系電解質、「B」は化1の構造式でa:b:c:m=1:1:0:0のポリスチレンスルホン酸とポロシロキサンとのハイブリッド系電解質、「C」は化1の構造式でa:b:c:m=1:1:0:1のポリスチレンスルホン酸とポロシロキサンとのハイブリッド系電解質、「DVB-10」は化1の構造式でa:b:c:m=1:1:0:4のジビニルベンゼン(DVB)10%で橋かけした電解質、及び「TEOS-0.2」は化1の構造式でa:b:c:m=1:1:0.2:4のテトラエトキシシラン(TEOS)20%で橋かけした電解質材料を表す。

30

#### 【化1】

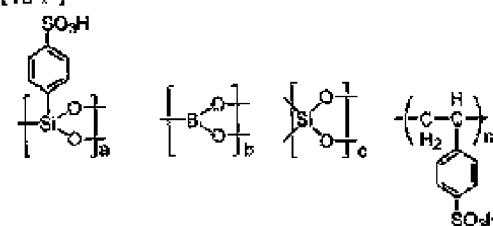


図7から本発明のプロトン導電性物質がかなり高いプロトン導電率を示すことがわかる。

40

#### 【0021】実施例5

実施例1で調製したヘキシル基を含まないポロシロキサン電解質生成物に、10重量%のスチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)をブレンドした電解質を次の方法で調製した。SIS 0.036gをトルエン溶媒(1mL)中に均一な溶液になるまで溶かした。すり鉢上でかき混ぜながらポロシロキサン電解質0.324gにSISのトルエン溶液を加えた。フラスコに移し室温で24時間減圧乾燥させるとゴム状で硬い固体ブレンド電解質が得られた。ポロシロキサン電解質とSISとのブレンド系のプロトン導電率を図8に示

50

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(5)

特開2002-184427

9

す。高湿度条件下でかなり高いプロトン導電率を示すことがわかる。また、詳細は示さないが、SISの代わりにポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ナフィオンまたはフッ化ビニリデン等の高分子を用いて同様の操作を繰り返すことにより、これらとポロシロキサン電解質とのブレンド系電解質を得た。これらは同様に優れたプロトン導電率を示した。

## 【0022】

【発明の効果】本発明のプロトン導電性物質は、ルイス酸性ホウ素の導入によってスルホン酸基の解離が促進され高いプロトン導電性を有する。更にリン酸をドープすることにより高温(約100～約180°C、特に約100～約150°C)でのプロトン導電性を上げることができる。本発明のプロトン導電性物質は、有機ケイ素アルコキシド、ホウ酸エステルから簡便に合成できる。さらに本発明のプロトン導電性物質は他の高分子とブレンド系を容易に調整でき、プロトン導電性物質に導入した炭化水素基を適当に選択することにより高分子との相溶性は向上し、膜の生成が容易になる。橋かけ構造導入も可能である。また、生成した膜は燃料電池用電解質膜とし<sup>＊20</sup>

10

\*で用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロトン導電性物質の生成反応の一例を示す図である(反応機構1)。

【図2】本発明のプロトン導電性物質の生成反応の別の例を示す図である(反応機構2)。

【図3】プロトン導電率の測定装置を示す図である。

【図4】25°Cにおけるプロトン導電率の相対湿度依存性を示す図である。

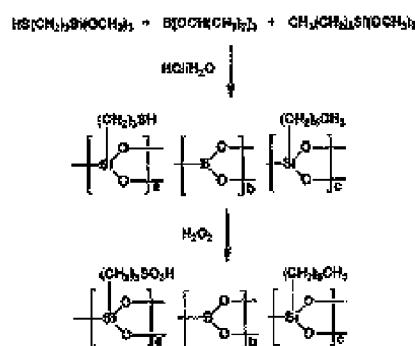
【図5】相対湿度95%下におけるプロトン導電率の温度依存性を示す図である。

【図6】リン酸をドープしたポロシロキサン電解質の空気中のプロトン導電率の温度依存性を示す図である。

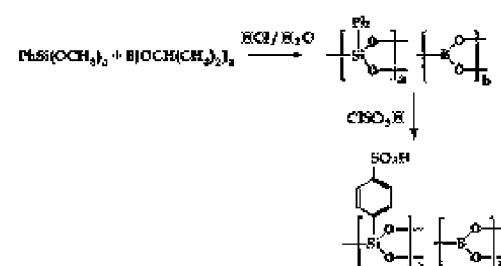
【図7】ベンゼンスルホニル基を有するポロシロキサン電解質の空気中のプロトン導電率の相対湿度依存性を示す図である。

【図8】ポロシロキサン電解質とSISとのブレンド系の25°Cにおけるプロトン導電率の相対湿度依存性を示す図である。

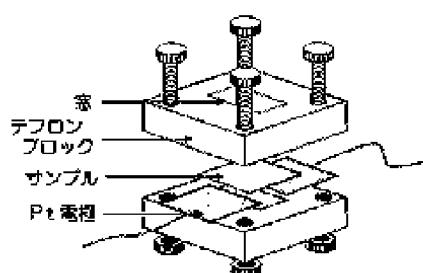
【図1】



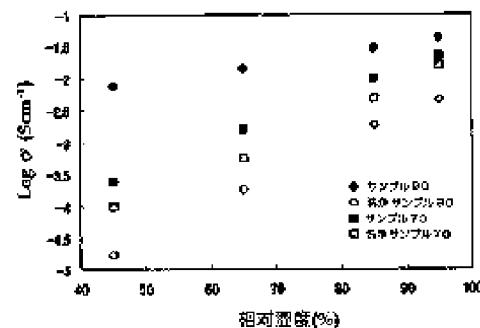
【図2】



【図3】



【図4】



JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

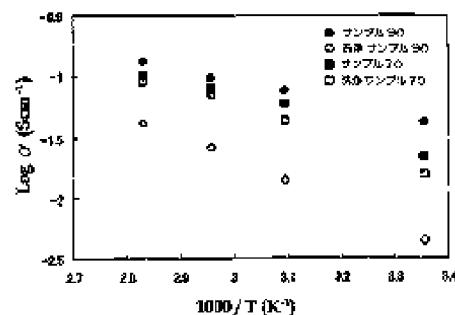
**NEXT PAGE**

**DETAIL**

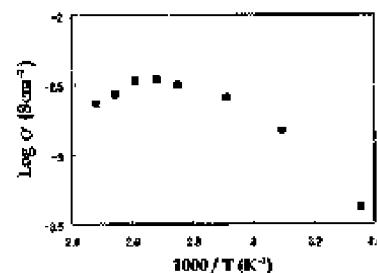
(7)

特開2002-184427

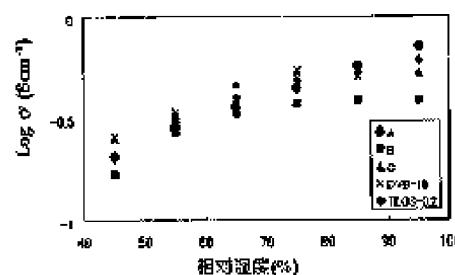
[図5]



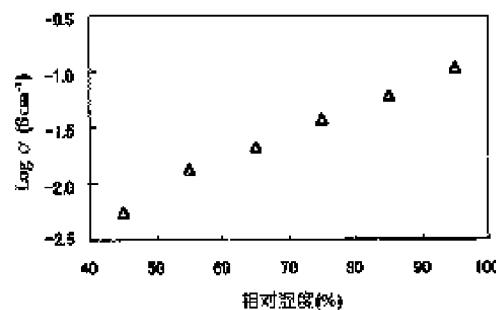
[図6]



[図7]



[図8]



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F 1

マーク (参考)

H 01M 8/10

H 01M 8/10

(72)発明者 鶴 云松

F ターム (参考) 4F071 AA01 AA12X AA22 AA22X

静岡県浜松市緑区町3-22-1 國際交流  
会館413

AA26 AA51 AA67 AA68 AA75

AA78 AB25 AH15 BC01 BC12

4J002 BB00X BC03X BC12X BD14X

BP01X CH02X CP03X CP19W

DH026 FB07W G000 G002

4J035 BA02 BA04 BA12 BA14 CA01N

CA261 HA04 LA03 LB20

5H026 AA06 CX04 EE18 HH03

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成18年6月8日(2006.6.8)

【公開番号】特開2002-184427(P2002-184427A)

【公開日】平成14年6月28日(2002.6.28)

【出願番号】特願2000-376772(P2000-376772)

【国際特許分類】

H 01 M	8/02	(2006.01)
C 08 G	77/56	(2006.01)
C 08 J	5/18	(2006.01)
C 08 L	83/14	(2006.01)
C 08 L	101/00	(2006.01)
H 01 M	8/10	(2006.01)

【F I】

H 01 M	8/02	P
C 08 G	77/56	
C 08 J	5/18	C F H
C 08 L	83/14	
C 08 L	101/00	
H 01 M	8/10	

【手続補正書】

【提出日】平成18年4月14日(2006.4.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

実施例5

実施例1で調製したヘキシル基を含まないポロシロキサン電解質生成物に、10重量%のステレン-インプレン-ステレンブロック共重合体(SIS)をブレンドした電解質を次のように調製した。

SIS 0.036 gをトルエン溶液(1mL)中に均一な溶液になるまで溶かした。すり鉢上でかき混ぜながらポロシロキサン電解質0.324 gにSISのトルエン溶液を加えた。フラスコに移し室温で24時間減圧乾燥させるとゴム状で硬い固体ブレンド電解質が得られた。

ポロシロキサン電解質とSISとのブレンド系のプロトン導電率を図8に示す。高湿度条件下でかなり高いプロトン導電率を示すことがわかる。

また、詳細は示さないが、SISの代わりにポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ナフィオン(登録商標)またはフッ化ビニリデン等の高分子を用いて同様の操作を繰り返すことにより、これらとポロシロキサン電解質とのブレンド系電解質を得た。これらは同様に優れたプロトン導電率を示した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正の内容】

JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

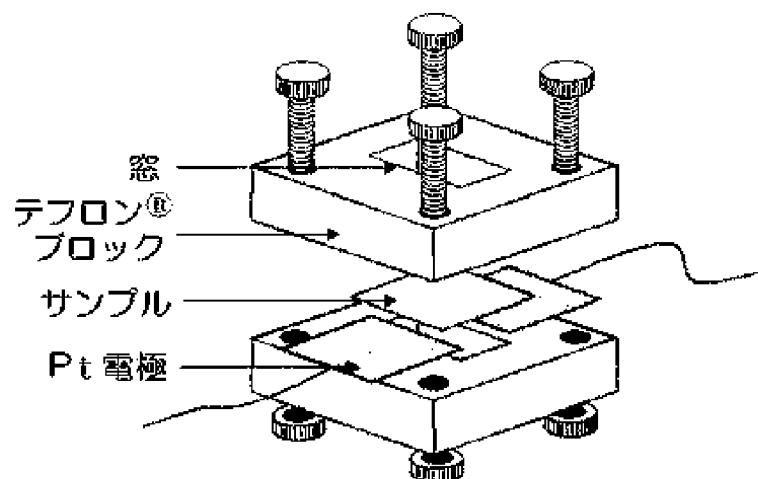
**NEXT PAGE**

**DETAIL**

(2)

JP 2002-184427 A5 2006.6.8

【図 3】



JP,2002-184427,  
A

STANDARD  ZOOM-UP ROTATION  No Rotation  REVERSAL

**RELOAD**

**PREVIOUS PAGE**

**NEXT PAGE**

**DETAIL**